

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-186317

(43)Date of publication of application : 14.08.1991

(51)Int.Cl.

B01D 53/34  
B01D 53/14  
B01J 20/06  
// C01B 3/58

(21)Application number : 01-322493

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1989

(72)Inventor : FUTAMI HIDEO  
SAKABE YUICHI  
HASHIZUME YOSHIMITSU  
SASAKI MANABU

## (54) METHOD FOR REMOVAL OF SULFUR COMPOUND IN GAS AND DESULFURIZATION AGENT THEREFOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To remove sulfur compounds in a gas efficiently by bringing the gas containing hydrogen sulfide, mercaptans, sulfides, organic sulfur compounds, etc., into contact with a desulfurization agent of amorphous manganese dioxide and capturing them by the agent.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution of a manganese salt such as manganese sulfate is reacted with an oxidizing agent such as sodium hydrochlorite, etc., to obtain amorphous manganese dioxide and then a binder such as water glass, colloidal silica, etc., is added to and mixed with the amorphous manganese dioxide, and the resulting mixture is formed into a grain or tablet to give a desulfurization agent. A gas containing sulfur compounds such as hydrogen sulfide, mercaptanes, sulfides, organic sulfur compounds is brought into contact with said desulfurization agent at the temperature range from room temperature to 150°C to capture the sulfur compounds. Said desulfurization agent should have normally at least about 20m<sup>2</sup>/g, preferably at least about 50m<sup>2</sup>/g.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-186317

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 D 53/34  
53/14  
B 01 J 20/06  
// C 01 B 3/58

識別記号

1 2 1 D  
A  
A

庁内整理番号

6953-4D  
8616-4D  
6939-4G  
9041-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)8月14日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ガス中の硫黄化合物の除去方法および該方法に用いられる脱硫剤

⑯ 特 願 平1-322493

⑰ 出 願 平1(1989)12月14日

特許法第30条第1項適用 平成1年10月16日 社団法人 日本瓦斯協会発行の「1989 国際ガス研究会 講演予稿集」において発表

⑱ 発 明 者 二 見 英 雄 神奈川県横浜市鶴見区馬場7-30-1  
⑱ 発 明 者 坂 部 雄 一 東京都杉並区南荻窪4-5-6  
⑱ 発 明 者 橋 爪 良 光 神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町325-3-604  
⑱ 発 明 者 佐 々 木 学 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-4-1413-1318  
⑲ 出 願 人 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号  
⑳ 代 理 人 弁理士 片桐 光治

明 細 書

1. 発明の名称

ガス中の硫黄化合物の除去方法および該方法に用いられる脱硫剤

2. 特許請求の範囲

1. 硫化水素、メルカプタン類、硫化物類および他の有機硫黄化合物よりなる群から選ばれた硫黄化合物の少なくとも1種を含有するガスを、実質上非晶質の二酸化マンガンを脱硫剤に、接触・捕捉させることを特徴とするガス中の硫黄化合物の除去方法。

2. 該脱硫剤が、実質上非晶質の二酸化マンガんと粘結剤とよりなる請求項1記載のガス中の硫黄化合物の除去方法。

3. 実質上非晶質の二酸化マンガンを、硫化水素、メルカプタン類、硫化物類および他の有機硫黄化合物よりなる群から選ばれた硫黄化合物の少なくとも1種を含有するガス中の硫黄化合物を除去する方法に用いられる脱硫剤。

4. 実質上非晶質の二酸化マンガんと粘結剤と

よりなる請求項3記載の脱硫剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、硫化水素、メルカプタン類、硫化物類などの硫黄化合物を含有する、天然ガス、都市ガス、LPG、ナフサ、各種工程ガスなど、あるいはそれらの混合ガス中の硫黄化合物の除去方法および該方法に用いられる脱硫剤に関する。

【従来の技術】

従来硫黄化合物を含有する、炭化水素を主成分とするガス中の硫黄化合物除去方法としては、例えば、該ガス流に水素を添加し、300℃以上の高温でNi-Mo系あるいはCo-Mo系の触媒と接触させて硫黄化合物を硫化水素に変成し、これを酸化亜鉛で捕捉するいわゆる水素脱硫法が知られている。この方法には、水素含有ガスおよびそれを供給する設備を必要とすること、300～400℃の高温を必要とすること、接触反応に伴う触媒の取扱いが繁雑になることなどの問題点がある。

また石炭乾留ガスあるいは石油類または石灰と

水蒸気および／または酸素含有ガスとの反応により生成するガスより硫黄化合物を除去する方法として、該ガスを、常温で含水酸化鉄に捕捉させる方法および高温で酸化鉄に捕捉させる方法が知られているが、これらの方法では主として硫化水素を捕捉することは可能であるが、有機硫黄化合物の除去は困難であるという問題がある。

前記した石油類または石炭と水蒸気および／または酸素含有ガスとの反応により生成するガス中の硫化水素などの酸性の硫黄化合物の除去方法として、苛性カリなどのアルカリの溶液あるいはモノエタノールアミンなどのアミン化合物の溶液に吸収させる方法が知られているが、メルカプタン類などの有機硫黄化合物の除去方法としては不適当である。

前記した各種の硫黄化合物含有ガスの脱硫法あるいはそれらのガス中の硫黄含有有害成分の除去方法として、活性炭などを吸着剤として用いる方法が知られているが、この方法は硫化水素および硫化カルボニルの除去には有効であるが、有

機硫黄化合物の除去には満足すべき状態にないのが現状である。

英国特許第901,609号には、硫黄含有ガスを先づ常温付近の温度の鉄酸化物またはマンガン酸化物の固定床を通して硫化水素のみを除去し、次いで高温(300～700℃程度)の該酸化物流動床を通して該酸化物中の硫黄含有率が10%を超えないうちに例えば700℃程度の温度で酸化再生することにより有機硫黄を除去する方法が開示されている。

しかしながら、マンガン酸化物について具体的な記載も、また特に非晶質の二酸化マンガンをを用いることについては教示されていない。

該酸化物を高温下酸化再生することが望ましい旨教示されているが、上記再生を省略すべきことについては教示されていない。

米国特許第3,492,083号には、例えばNa 2:Mg 3:Mn 1のモル比よりなるNaOH、MgO およびMnO<sub>2</sub>の混合物を400～500℃で反応して得られた生成物:Na 1:Ca 3:Mn 1のモル比より

なるNaOH、CaO およびMnO<sub>2</sub>の混合物を500～800℃で反応させて得られた生成物:Na 1:Mg 3:Mn 1のモル比よりなるNaOH、MgO およびMnO<sub>2</sub>の混合物を500～800℃で反応して得られる生成物:MgO 3:MnO<sub>2</sub> 1のモル比よりなるMgO およびMnO<sub>2</sub>の混合物を0.1～0.5モルのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で処理したものを800～900℃で反応させて得られる生成物などを用いてガス中の硫黄化合物を吸着除去した後、該吸着剤を再生させる方法が開示されている。

しかしながら、米国特許第3,492,083号には、二酸化マンガンを主成分とする吸着剤を用いることについては教示されていない。

特開昭48-61360には、二酸化炭素および／または水蒸気を含む還元ガスを、還元された酸化マンガンの、すなわち亜酸化マンガンのよりなるスカベンジャーと100～600℃の温度で接触させることよりなる該還元ガスから硫黄化合物を除去する方法が開示されているが、二酸化マンガンのよりなる脱硫剤を用いる方法については開示されて

いない。

特開昭50-30795号には、マンガン酸化物を、主触媒成分とし、遷移金属元素の酸化物を助触媒成分として含有する脱臭用触媒組成物が開示されており、その作用としては硫黄化合物をはじめとした悪臭成分を無臭の化合物に変成するだけであり、ガス中から硫黄化合物を捕捉し、除去する方法については教示されていない。

なお、主触媒成分としてのマンガン酸化物として、二酸化マンガンの、三酸化マンガンの、四酸化マンガンのなどが例示されているが、特に非晶質の二酸化マンガンをを用いることについては記載されていないばかりか、マンガン酸化物単独では寿命が短く実用に供し得ない旨教示されている。

また、該触媒組成物は、その製造に際し600～700℃の高温処理が必要であるとともに、250～350℃の高温で使用することが開示されているに過ぎない。

特開昭55-1843号には、鉄とマンガンの酸化物が主たる有効成分である硫化水素除去剤が開示さ

れているが、ここで言う酸化物とは、鉄、マンガンの塩を分解して得られる酸素を含有する化合物を意味し厳密な意味での酸化物、オキシ水酸化物、水酸化物等を、総称したものであって、酸化物の構造が具体的に教示されていない。

特開昭56-2830号には、悪臭ガスを、酸化亜鉛または酸化マンガン、およびアロフェンを少くとも含む混合触媒を使用し、温度200～500℃において接触させて該悪臭成分を酸化分解することによる悪臭の除去方法およびそれに使用する触媒が開示されているが、金属酸化物のみの触媒では、悪臭ガスの除去の持続時間が短かく好ましくない旨教示されている。一方、特に非晶質の二酸化マンガンについても、また教示されていない。

特開昭56-5133号には、特定の方法で調製した鉄およびマンガンの酸化物を析出後、該成分を主成分としてバインダーの不存在下、造粒成型する硫黄系悪臭物質の除去剤の製造方法が開示されているが、ここで云ういう酸化物とはオキシ水酸化物、酸化物、水酸化物等を総称したものであり、

とを目的とするものである。

本発明は、燃料電池ならびに水素または合成原料ガスの製造に用いられる原料ガスの精製、天然ガス、石油類および石炭類より製造される生成ガスの精製、都市ガスなどの有臭ガスの脱臭、その他の硫黄化合物含有ガスの精製・脱臭・無害化を効率よく実施することのできるガス中の硫黄化合物の除去方法および該方法に用いられる脱硫剤を提供することを目的とするものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、硫化水素、メルカプタン類、硫化物類および他の有機硫黄化合物よりなる群から選ばれた硫黄化合物の少くとも1種を含有するガスを、実質上非晶質の二酸化マンガンよりなる脱硫剤に、接触・捕捉させることを特徴とするガス中の硫黄化合物の除去方法および該方法に用いられる脱硫剤を提供するものである。

すなわち、本発明は、マンガン酸化物、例えば二酸化マンガン、低価数の三酸化二マンガン、四酸化三マンガンおよび一酸化マンガンのうち二酸

その種類および存在割合を特に限定するものではない旨記載されており、それらの酸化物のうち実際に使用した酸化物の具体的な構造については教示されていない。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、ガス中の硫黄化合物の除去方法に関する従来技術に残された課題を解決せんとするものである。

本発明は、硫化水素、メルカプタン類、硫化物類、有機硫黄化合物などの硫黄化合物を含有するガス中の硫黄化合物を極めて効率よく捕捉・除去することのできるガス中の硫黄化合物の除去方法ならびに該方法に用いられる脱硫剤を提供することを目的とするものである。

本発明は、天然ガス、都市ガス、LPG、ナフサ、あるいは天然ガス、LPG、ナフサ等の石油類、石炭等を処理して得られる各種生成ガスなどのガス中の硫黄化合物を極めて効率よく捕捉・除去することのできるガス中の硫黄化合物の除去方法および該方法に用いられる脱硫剤を提供するこ

化マンガンであって、例えば、硫酸マンガンなどのマンガン塩の水溶液に過マンガン酸ソーダなどの酸化剤を作用して得られる非晶質の二酸化マンガンが、好ましくは酸素ガスを実質上含有しないガスについて該ガス中の硫化水素および硫化カルボニルのみならず有機硫黄化合物をも極めて有効に捕捉・除去しうることを見出すことによりなされたものである。

ここで、非晶質か結晶性かはX線回折法により判別できる。即ち、回折パターンにおいて二酸化マンガンに固有な回折角度で散乱されたX線の強度がシャープなものは結晶性があると判定できる。一方、そのような特徴を示さずにブロード調になるものおよび散乱されることのないものは非晶質な二酸化マンガンより成ると判定できる。

本発明の方法により捕捉・除去される硫黄化合物は、硫化水素、メチルメルカプタンなどのメルカプタン類、硫化ジメチル、二硫化炭素、硫化カルボニルなどの硫化物類、およびチオフェンなどの他の有機硫黄化合物を包含する。

本発明方法により処理される硫黄化合物を含有するガスとして、例えば天然ガス、都市ガス、LPG、ナフサ、あるいは天然ガス、LPG、ナフサ等の石油類、石炭等を処理して得られる各種生成ガスなどがあげられる。

本発明方法および本発明の脱硫剤は、燃料電池ならびに水素または合成原料ガスの製造に用いられる原料ガスの精製、天然ガス、石油類および石炭類より製造される生成ガスの精製、都市ガスなどの有臭ガスの脱臭、その他のガスの精製、脱臭、無害化を効率的に実施するのに適用される。

本発明の脱硫剤に用いられる二酸化マンガンは、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガンなどのマンガン塩の水溶液に次亜塩素酸ソーダ、次亜塩素酸カリウム、過マンガン酸ソーダ、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を作用させて得られる非晶質のものがあげられる。あるいは、硫酸マンガンを原料として電解法により得られるほとんどが非晶質で一部結晶性の二酸化マン

シリカ、ベントナイト、タルクなどの無機系粘結剤ならびにポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、結晶性セルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ワックス、でん粉、デキストリンなどの有機系粘結剤があげられる。

本発明の脱硫剤に用いる粘結剤の量は、脱硫剤の重量に対して、通常2%~30%、好ましくは2%~20%の範囲であり、2%未満では脱硫剤の強度が低下するので好ましくなく、30%を超えると脱硫剤の性能が低下するので好ましくない。

本発明の方法において、前記硫黄化合物を含有するガスを、前記脱硫剤に接触・捕捉させる温度は、常温から150℃程度が実用上好ましく150℃程度を超える高温では、硫黄化合物の捕捉量が低下することからも好ましくない。

本発明の脱硫剤は、従来公知の担体例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、活性炭、活性白土、酸性白土、シリカ、アルミナ、マグネシア、など

ガンを含むものも本発明の脱硫剤として用いることができる。

本発明の脱硫剤は通常20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは50 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものが有効であり、比表面積の大きいものほど硫黄化合物の捕捉量が増大する傾向が見られる。

マンガンの酸化物中、二酸化マンガン以外のもの、更には結晶性の二酸化マンガンは非晶質の二酸化マンガンの比へて硫黄化合物の捕捉量が低下する。

本発明の脱硫剤は、主成分としての非晶質の二酸化マンガンの他に、他のマンガン酸化物ならびに任意に銅、鉄、コバルト、錳、ランタン、セリウムなどの金属の酸化物を悪影響をおよぼさない程度に含有することができる。

本発明の脱硫剤は、好ましくは主成分としての二酸化マンガンの粘結剤を添加・混合し、粒状、タブレット、棒状等に成型して使用される。

本発明の脱硫剤に用いられる粘結剤の例としてベーマイトグル(A&O0H)、水ガラス、コロイダル

に担持して使用することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、第1に硫化水素、メルカプタン類、硫化物類、有機硫黄化合物などの硫黄化合物を含有するガス中の硫黄化合物を、極めて効率よく捕捉・除去することができる。

本発明によれば、第2に天然ガス、都市ガス、LPG、ナフサ、あるいは天然ガス、LPG、ナフサ等の石油類、石炭等を処理して得られる各種生成ガスなどのガス中の硫黄化合物を、極めて効率よく捕捉・除去することができる。

本発明によれば、第3に燃料電池ならびに水素または合成原料ガスの製造に用いられる原料ガスの精製、天然ガス、石油類および石炭類より製造される生成ガスの精製、都市ガスなどの有臭ガスの脱臭、その他の硫黄化合物含有ガスの精製・脱臭、無害化を効率よく実施することができる。

#### 〔実施例〕

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

## 実施例 1.

硫酸第一マンガン395g/ℓ水溶液1ℓに、硫酸を添加して、 $\text{pH} = 1$ の硫酸マンガンの水溶液を調製した。この溶液に過マンガン酸カリウム278.6gを添加して酸化させた後、温度を50℃前後に保ちながら、このスラリーに水を添加し、30分間熟成させた。これを水洗、110℃にて乾燥したところ二酸化マンガンを340gが得られた。この二酸化マンガンのX線分析の結果、結晶性でないことを確認した。またXPS(X線光電子分光法)分析を行ない、その結果、 $\text{Mn}2\text{P}_{3/2}$ ピークの結合エネルギー値より、二酸化マンガであることを確認した。この二酸化マンガ300gに、ペントナイト34.6gを混合し、さらに適量の水を加えてニーダーで混練した。得られた混合物は110℃にて5時間乾燥し、8~16メッシュに粉砕して、比表面積240 $\text{m}^2/\text{g}$ を有する脱硫剤-Aを得た。

この脱硫剤-A 40cc(重量として32g)を円筒容器に充填しこの充填容器に、メタンを約

とし、その結果を第1表に示す。

なお、ウィックボルト法による破過するまでの脱硫剤充填容器出ガス中の総硫黄濃度の分析や破過後の脱硫剤の総硫黄濃度の分析結果からも、ガス中の硫黄化合物は脱硫剤に捕捉・除去されていることを確認している。

## 実施例 2

硫化ジメチル100ppmVを含有する窒素ガスを用いた以外、脱硫剤Aを用い実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を第1表に示す。

## 実施例 3

硫化ジメチル100ppmVを含有するメタンガスを用いた以外、脱硫剤Aを用い実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を第1表に示す。

## 実施例 4

脱硫剤の温度を70℃とした以外、脱硫剤Aを用い実施例3と同様の実験を行なった。得られた結果を第1表に示す。

## 実施例 5

脱硫剤の温度を150℃とした以外、脱硫剤A

90%含有し、他にエタン、プロパンおよびブタンを含有し、さらに有機硫黄化合物として $\alpha$ -ブチルメルカブタン2ppmVおよび硫化ジメチル2ppmVを含有するガスを、常温常圧下、GHSV 7,500  $\text{Hr}^{-1}$ の条件下、0.34Nm<sup>3</sup>/Hrの割合で流通させる試験を行なった。脱硫剤充填容器を出てくるガス中の硫黄化合物の含有量をFPDガスクロマトグラフで分析した。最初に破過してくるものは硫化ジメチルであり、 $\alpha$ -ブチルメルカブタンは硫化ジメチルが100%リークしてもなお、FPDガスクロマトグラフの検出限界以下、すなわち0.2ppmV以下であった。ここに破過とは、脱硫剤充填容器を出てくるガス中に硫黄化合物が一定の濃度に達すること、換言すればFPDガスクロマトグラフの検出限界たる0.2ppmVに達することを云い、本実施例では、硫化ジメチルの濃度が0.2ppmVに達するまでの経過時間を破過時間として、その結果を第1表に示す。

また捕捉された硫黄化合物中の硫黄の量を、脱硫剤の重量に対する百分率(%)で表わし捕捉量

を用い実施例2と同様の実験を行なった。得られた結果を第1表に示す。

なお、ウィックボルト法による破過するまでの脱硫剤充填容器出ガス中の総硫黄濃度分析結果からガス中の硫黄化合物は脱硫剤に捕捉・除去されていることを確認している。

## 実施例 6

メチルメルカブタン100ppmVを含有する窒素ガスを用いた以外、脱硫剤Aを用い実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を第1表に示す。

## 実施例 7

硫化水素100ppmVを含有する窒素ガスを用いた以外、脱硫剤Aを用い実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を第1表に示す。

## 実施例 8

硝酸銅の188g/ℓ水溶液10ℓと炭酸ナトリウムの106g/ℓ水溶液10ℓとを40℃で混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥して酸化銅750gを得た。

かくして得られた酸化銅 9.5 g、実施例 1 で使用した二酸化マンガンを 38.0 g およびペントナイト 25 g を混合し、さらに適当量の水を加えてニーダーで混練した。得られた混合物を 120℃ で 5 時間乾燥し、8～16 メッシュに粉碎して、比表面積 220 m<sup>2</sup>/g を有する脱硫剤-B を得た。

得られた脱硫剤-B (重量として 26 g) を用いて、実施例 1 と同じ条件下で試験を行なった。得られた結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 9

硫酸マンガンを原料として電解法により得られた、二酸化マンガンを 47.5 g とペントナイト 25 g とを混合し、さらに適当量の水を加えてニーダーで混練した。得られた混合物を 120℃ で 5 時間乾燥し、8～16 メッシュに粉碎して脱硫剤 C を得た。なお、この脱硫剤 C の比表面積は、58 m<sup>2</sup>/g であり、また X 線分析の回折パターンはブロードであり、主として非晶質の二酸化マンガよりなることを確認した。

得られた脱硫剤 C (重量として 56 g) を用いて

#### 比較例 2

硫酸マンガンの 17.2 g/l の水溶液 10 l とアンモニア水の 13.6 g/l の水溶液 10 l とを常温で混合し、水酸化マンガンの沈でんを含む溶液を得た。この溶液に有効塩素 10% の次亜塩素酸ナトリウム 300 g を加え酸化させた後、沈でん物を口過し、水洗、乾燥させた。

この沈でん物の X 線分析の結果、結晶性の三酸化二マンガが同定され、かつ、XPS 分析によれば二酸化マンガは同定されなかった。

さらに、この沈でん物 350 g にペントナイト 52 g を混合し、適当量の水を加えてニーダーで混練した。得られた混合物を 120℃ で 5 時間乾燥し、8～16 メッシュに粉碎して脱硫剤-E を得た。得られた脱硫剤 E (重量として 34 g) を用いて、実施例 2 と同じ条件下で試験を行なった。この結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 3

硫酸マンガンを酸素気流中 200℃ で熱分解し、マンガ酸化物を調製した。

実施例 1 と同じ条件下で試験を行なった。得られた結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 1

硫酸マンガンの 17.2 g/l の水溶液 10 l とアンモニア水の 13.6 g/l の水溶液 10 l とを常温で混合し、得られた沈でんを水洗して水酸化マンガンを得た。

かくして得られた水酸化マンガンの沈でんを常温で一昼夜、空気流にさらし酸化させた。

この沈でん物の X 線分析の結果、結晶性の三酸化二マンガが同定され、かつ、XPS 分析によれば二酸化マンガは同定されなかった。

この三酸化二マンガ 350 g およびペントナイト 52 g を混合し、さらに適当量の水を加えてニーダーで混練した。得られた混合物を 120℃ で 5 時間乾燥し、8～16 メッシュに粉碎して脱硫剤 D を得た。

この脱硫剤 D (重量として 40 g) を用いて、実施例 2 と同じ条件下で試験を行なった。この結果を第 1 表に示す。

このマンガ酸化物の X 線分析の結果、結晶性を有する二酸化マンガが同定された。

この二酸化マンガ 47.5 g をペントナイト 25 g と混合し、さらに適当量の水を加えてニーダーで混練した。得られた混合物を 120℃ で 5 時間乾燥し、8～16 メッシュの大きさに粉碎して脱硫剤 F を得た。脱硫剤 F (重量として 65 g) の性能を、実施例 2 と同じ条件下で試験を行なった。この結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 4

市販の活性炭 (粒径 4～8 メッシュ) に臭素を添加してなる脱硫剤 G (重量として 19 g) を用いて実施例 1 と同様にして破過時間および捕捉量を測定した。得られた結果を第 1 表に示す。



第 1 表

	脱炭剂	破過時間(Hr)	捕捉量(Wt%)
実施例 1	A	155	0.9
" 2	A	4.6	0.7
" 3	A	4.6	0.7
" 4	A	7.2	1.1
" 5	A	6.7	1.0
" 6	A	12	1.8
" 7	A	72	11
" 8	B	70	0.5
" 9	C	121	0.4
比較例 1	D	0.5 以下	0.1 以下
" 2	E	0.5 以下	0.1 以下
" 3	F	0.5 以下	0.1 以下
" 4	G	3.6	0.1

特許出願人 東京瓦斯株式会社